Über die Einwirkung

von

Aldehyden auf Benzenylamidoxim.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 23. Mai 1890

VON

Hermann Zimmer

aus Gera.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. J. Biedermann.
- Cand. phil. B. Schwarz.
- Cand. phil. E. Röber.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die Aldehydgruppe CHO zeichnet sich durch eine äusserst grosse Reaktionsfähigkeit aus, die in der Fähigkeit des Sauerstoffatoms seine doppelte Bindung zu lösen und sich zum Hydroxyl OH umzulagern beruht. Die hierbei frei werdende Affinität des Kohlenstoffs und die leichte Abspaltbarkeit des Hydroxyls mit einem Wasserstoffatom einer anderen Kohlenwasserstoffverbindung ermöglichen den Aldehyden mit den verschiedensten Verbindungen in Wechselwirkung zu treten und teils Anlagerungs-, teils Kondensationsprodukte zu liefern, die sehr wichtige Hilfsmittel für die Erkennung des Aldehydcharakters einer Substanz geworden sind.

Von allgemeiner Bedeutung sind folgende Umsetzungen:

I. Verhalten der Aldehyde gegen Natriumbisulfit.

Die einfachste und bekannteste dieser Aldehydreaktionen ist die Bildung eines Additionsproduktes mit Natriumbisulfit[1]). Der Prozess verläuft in der bereits angedeuteten Weise, dass der Sauerstoff der

[1]) Bertagnini, Annal. 85, 179 u. 268.

CHOgruppe die doppelte Bindung löst, sich mit dem Wasserstoffatom des Bisulfits zum Hydroxyl vereinigt und die beiden frei gewordenen Affinitäten sich gegenseitig sättigen gemäss der allgemeinen Gleichung

$$R.COH + HNaSO_3 = R.CH\begin{matrix}OH \\ O.SO_2Na\end{matrix}.$$

Diese Doppelverbindungen sind schön krystallisierende, in Alkohol schwer, leichter in Wasser lösliche Körper, die als Derivate des hypothetischen Äthylidenglycols resp. seiner Homologen von der Form $R.CH\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}$ aufzufassen sind. Unter Rückbildung des Aldehyds sind sie sehr leicht wieder spaltbar. Schon beim Erwärmen mit Sodalösung oder Säuren werden sie zerlegt. Aus diesem Grunde haben die angeführten Doppelverbindungen grosse Wichtigkeit für die Abscheidung von Aldehyden aus Gemengen.

Die Reaktion ist jedoch nicht auf das Natriumbisulfit beschränkt, obwohl dasselbe zum Nachweis und zur Abscheidung von Aldehyden fast ausschliesslich verwandt wird. Durch die Arbeiten von Redtenbacher[2]), Petersen[3]) und Bunte[4]) ist das gleiche Verhalten auch für die übrigen Alkalibisulfite nachgewiesen worden. Mit Acetaldehyd z. B. sind, abgesehen von dem Doppelsalz mit Natriumbisulfit,

---

[2]) Annal. 65, 40.
[3]) Annal. 102, 324.
[4]) Annal. 170, 311.

dargestellt worden: die entsprechenden Verbindungen mit Ammonium- und Kaliumbisulfit, und auch mit Baryumbisulfit ist ein Salz von der Form

$$2\,(C_2H_4O) = (HSO_3)_2Ba$$

bekannt.

II. Reaktion mit Blausäure.

In ähnlicher Weise wie mit Natriumbisulfit vermögen die Aldehyde auch mit Blausäure Additionsprodukte zu bilden und sich mit derselben zu Nitrilen höherer Oxysäuren zu vereinigen. Der Vorgang wird verdeutlicht durch nachfolgende Gleichung

$$R.COH + HCN = R.CH.OH.CN.$$

An einem Beispiel, Acetaldehyd[5]), durchgeführt:

$$CH_3COH + HCN = CH_3.CH\begin{matrix}OH\\CN.\end{matrix}$$

Es entsteht ein Äthylidencyanhydrin, ein Nitril der Milchsäure.

Diese Körper werden erhalten, wenn man den betreffenden Aldehyd mit der genau äquivalenten Menge 20—30 prozentiger wässriger Blausäure digeriert. Die aromatischen Aldehyde reagieren dabei etwas langsamer als die aliphatischen. Eine andere von Urech[6]) und später von Spiegel[7]) vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man die ätherische Lösung des Aldehyds mit pulverisiertem Cyankalium vermengt und in dieser Lösung selbst durch Ein-

---

[5]) Simpson u. Gautier, Zeitschr. f. Chemie 1867, 660.

[6]) Annal. 174, 255.

[7]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, 235.

tropfen von concentrierter Salzsäure die Blausäure entwickelt. Die entstehenden Körper sind Flüssigkeiten, die meist in Alkohol löslich sind. Kalilauge spaltet sie in Blausäure und Aldehydharz, während sie mit concentrierter Salzsäure in Salmiak und die entsprechende Säure zerfallen.

Interessant ist ihre leichte Zersetzlichkeit mit Ammoniak. Wie die Arbeiten von Tiemann[8]) und seinen Schülern Friedländer[9]), Köhler[10]) und Piest[11]) gezeigt haben, verläuft die Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$R.CH.OHCN + NH_3 = R.CH.NH_2CN + H_2O.$$

Durch die Einwirkung von Ammoniak findet also unter Wasserabspaltung eine Umwandlung in Nitrile von Amidosäuren statt. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wendet man vorteilhaft genau ein Molekül alkoholischen Ammoniaks an.

III. Einwirkung von Aldehyden auf organische Verbindungen, welche Methylengruppen enthalten.

Es sind 5 Fälle zu unterscheiden:

a. Aldolkondensationen.

Bei Einwirkung von 2 Aldehydmolekülen auf einander greift die COHgruppe des einen die dem Aldehydrest benachbarte Methylengruppe des anderen

---

[8]) ibid. XIII, 381 u. XIV, 1957.
[9]) ibid. XIV, 1967.
[10]) ibid. XIV, 1976.
[11]) ibid. XIV, 1982.

an. Ein Wasserstoffatom der letzteren vereinigt sich mit dem Sauerstoff der COH gruppe zum Hydroxyl und die dadurch freigewordenen Affinitäten sättigen sich gegenseitig, entsprechend der Gleichung:

$$RCOH + CH_2.COH = R.CH.OH.CH.COH.$$

Diese Körper sind nicht sehr beständig. Sie spalten leicht Wasser ab und gehen über in Verbindungen von der allgemeinen Form

$$R.CH=C.COH.$$

Die Kondensationen finden sowohl in alkalischer wie saurer Lösung statt. Die Untersuchungen von Michael und Kopp[12]) haben gezeigt, dass ebenso wie Salzsäure auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässriger Lösung und Alkali (verdünnte Kalilauge, Natronlauge oder Barytwasser) condensierend wirken. Chlorzink führt beim Erwärmen meist direkt zum Endprodukt, ohne bei der Zwischenbildung eines Oxyaldehyds stehen zu bleiben.

Am längsten bekannt ist diese Art von Kondensation beim Acetaldehyd. Wurtz[13]) führt ihn durch Stehenlassen mit Salzsäure über in β-Oxybutyraldehyd $CH_3CHOH.CH_2COH$, das Aldol par excellence. Durch Wasserabspaltung resultiert Krotonaldehyd

$$CH_3.CH=CH.COH.$$

---

[12]) Berichte d. d. ch. Ges. XII, 2691 u. XVI, 2501. Amer. chem. journ. 5, 182—191.

[13]) Jahresberichte 1872, 449 u. 1881, 599.

Von den Homologen des Acetaldehyds wurde Propionaldehyd von Lieben und Zeisel[14]) zu Methylacroleïn und der normale Butyraldehyd von Raupenstrauch[15]) zu α-Äthyl-β-propylacroleïn condensiert.

Bei diesen Umsetzungen ist es keineswegs notwendig, dass die beiden in Reaktion tretenden Aldehydmoleküle gleich seien. Acetaldehyd und Propionaldehyd condensieren sich in völlig analoger Weise zu $\alpha\beta$Dimethylacroleïn oder Tiglinaldehyd[16]); Furfurol und Acetaldehyd geben ebenfalls ein entsprechendes Reaktionsprodukt[17]). Auch Benzaldehyd und Propionaldehyd treten in Wechselwirkung[18]) und, wie die Untersuchungen von Lieben und Zeisel[19]), Natterer[20]) und Mehne[21]) zeigen, beeinträchtigt auch nicht der Eintritt von Halogenen in den Alkylrest des Aldehyds den Verlauf der Reaktion.

b. Kondensationen mit Ketonen.

Bei der engen Verwandtschaft der Aldehyde mit den Ketonen ist es nicht zu verwundern, dass auch

---

[14]) Berichte d. deutsch. ch. Ges. XVI, 786.

[15]) ibid. XX, 315, Ref. Monatshefte f. Ch. 8, 108—119.

[16]) ibid. XIX, 394, Ref.

[17]) Schmidt, Berichte XIII, 2342, vergl. auch Emil Fischer, ibid. XIII, 1339.

[18]) Berichte d. d. ch. Ges. XIX, 525.

[19]) ibid. XVI, 2500. Monatshefte f. Ch. 4, 531—538.

[20]) Berichte d. d. ch. Ges. XVI, 2501 (Monatsh. f. Ch. 4, 539—553).

[21]) ibid. XXI, 423.

Aldehyde und Ketone Kondensationsprodukte liefern. Der Theorie nach muss auch hier der Prozess gemäss nachstehender Gleichung verlaufen:

$$R.COH + \overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{CH_2}.COR = R.CH(OH).\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{CH}.CO.R.$$

Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, ausgenommen bei der Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton[22]), diese jedenfalls stets entstehenden primären Einwirkungsprodukte zu isolieren. Der Prozess geht sofort weiter und wir erhalten unter Wasserabspaltung Endprodukte von der allgemeinen Form

$$R.CH.\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{C}.CO.R.$$

Die Reaktion findet sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung statt.

Da aber sowohl Aldehyde als auch Ketone sich selbst zu condensieren vermögen, so ist es erklärlich, dass bei diesen Reaktionen sich Nebenprodukte bilden und die Umsetzungen nicht immer ganz glatt verlaufen[23]). Aceton und Acetaldehyd scheinen in erster Linie viel Krotonaldehyd und Mesityloxyd zu bilden, während die naheliegenden Siedepunkte die Abscheidung eines gleichzeitig entstandenen gemischten Kondensationsproduktes erschweren. Weit günstiger gestaltet sich der Prozess beim Benzaldehyd. Nach

---

[22]) A. Bayer u. V. Drewes, ibid. XV, 2856.

[23]) ibid. XIV, 2467.

den Untersuchungen von Claisen und Claparède[24]) vermögen bei der Einwirkung von Aceton sowohl ein als auch zwei Moleküle Benzaldehyd in Reaktion zu treten. Es entstehen so:

Monobenzylidenaceton $C_6H_5CH=CH.CO.CH_3$

und

Dibenzylidenaceton $C_6H_5CH=CH.CO.CH=CHC_6H_5$.

Das innere Kondensationsprodukt des Acetons jedoch, das Mesityloxyd $C_6H_{10}O$, greift nur ein Molekül Benzaldehyd an und liefert Benzyliden-Mesityloxyd $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH.CO.CH=CH-C_6H_5$.

Auch Benzaldehyd und Acetophenon ergaben nur ein Kondensationsprodukt, das Benzylidenacetophenon. In allen diesen Fällen wurde die Umsetzung bewirkt durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass nur in solche Methyl- resp. Methylengruppen der Ketone, die direkt mit dem Karbonyl verbunden sind, Aldehydreste eintreten. Die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradikale entspricht also im Allgemeinen der Anzahl solcher an Karbonyl gebundener Methyl- resp. Methylengruppen des betreffenden Ketons. Daraus erklärt sich, warum Aceton sich mit einem und zwei Molekülen, Acetophenon hingegen nur mit einem Molekül Benzaldehyd verbindet und

---

[24]) Berichte d. d. chem. Ges. XIV, 349.
ibid. XIV, 2460, 2463 u. 2472.
Vergl. Schmidt, ibid. XIV, 1459.

warum nur in eine der drei Methylgruppen des Mesityloxyds Benzaldehyd eintritt.

c. Die Perkinsche Reaktion.

Sehr wichtig und für die Synthese der ungesättigten aromatischen Säuren von grosser Bedeutung ist die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren, die sogenannte Perkinsche Reaktion. Erhitzt man Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (oder -valerianat), so erhält man Zimmetsäure[25]). Der Vorgang ist dabei, allgemein ausgedrückt, folgender:

$$R.COH + \begin{matrix} R.CH_2CO \\ R.CH_2CO \end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$R.CH = \begin{matrix} R \\ | \\ C - CO \\ R.CH_2 - CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O =$$

$$R.CH = \begin{matrix} R \\ | \\ C - COOH \end{matrix} + R.CH_2.COOH.$$

Schiff[26]) condensierte bereits früher Benzaldehyd und Essigsäure mittels Chlorzink oder Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + CH_3.COOH = C_6H_5CH = CH.COOH + H_2O.$$

---

[25]) Perkin: Jahresberichte 1877, 789.
Journ. of chem. soc. 1877, 2, 660.
ibid. 1881, 409.
Vergl. Tiemann u. Herzfeld, Berichte X, 68.

[26]) Berichte der d. chem. Ges. III, 412.

Auch bei diesen Kondensationen mit Essigsäure resp. ihren Homologen von der Form

$$R . CH_2 . COOH$$

ist es, wie die Arbeiten von Bayer, Fittig und Conrad zeigen, stets wie bei den Ketonkondensationen die dem Karboxyle benachbarte Methyl- oder Methylengruppe, welche mit den aromatischen Aldehyden in Reaktion treten.

Auf die Aldehyde der Fettreihe hat sich gleichfalls die Perkinsche Reaktion übertragen lassen: Schneegans[27]) gelang es Önanthol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu kondensieren.

d. Einwirkung der Aldehyde auf bernsteinsaures Natrium.

Die Kondensation der Aldehyde mit bernsteinsaurem Natrium, die namentlich von Fittig[28]) und seinen Schülern näher untersucht wurde, ist eigentlich nur eine Erweiterung der Perkinschen Reaktion, eine Ausdehnung derselben auf die zweibasischen Säuren der aliphatischen Reihe. In der ersten Phase der Reaktion entsteht ein einfaches Anlagerungsprodukt:

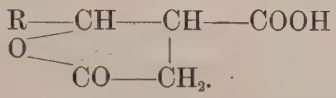
---

[27]) Annal. 227, 79.

[28]) Annal. 195, 56 u. 171.
ibid. 200, 21.
ibid. 208, 11, 37.
ibid. 216, 26, 97.
ibid. 227, 85.
ibid. 255, 1—143.

$$R.COH + \begin{matrix} CH_2.COO\,Na \\ | \\ CH_2.COO\,Na \end{matrix} = \begin{matrix} R.CHOH.CH.CO_2Na \\ | \\ CH_2.CO_2Na. \end{matrix}$$

Die so entstandene Verbindung ist das Salz einer in Beziehung zu der einen Karboxylgruppe γ-Oxysäure von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2} O_5$. Beim Ansäuern geht sie unter Wasserabspaltung über in eine Laktonsäure:



Diese Kondensation findet nach Fittig[29]) in der Fettreihe ebenso leicht wie in der aromatischen Reihe statt. Es sind studiert worden die Verbindungen von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutylaldehyd, Valeraldehyd und Önanthol mit Bernsteinsäure. Immer entstehen als Endprodukte Laktonsäuren.

e. Einwirkung von Aldehyden auf Acetessigäther und Malonsäureäther.

Als letzte Kondensation von allgemeinerer Bedeutung, bei welcher die COH gruppe eine Methylgruppe angreift, bleiben noch die Reaktionen mit Acetessigäther und Malonsäureäther zu erwähnen. Sie vollziehen sich in gleicher Weise, wie die bisher angeführten.

I. $R.COH + CH_3CO.CH_2.CO_2C_2H_5 =$
$R.CH = CH.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O.$

[29]) Annal. 255, 1—143.
Berichte der d. chem. Ges. XVIII, 2523.

II. $$R.COH + \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ CH_2 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} =$$

$$RCH:C\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ein Gemisch von äquivalenten Mengen Aldehyd und Acetessig- oder Malonsäureäther kondensierte diesen Gleichungen entsprechend Claisen[30]) Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Acetessigäther wie mit Malonsäureäther. In ersterem Falle entstand der Theorie gemäss Äthyliden- resp. Benzalacetessigäther, in letzterem Falle Äthyliden- resp. Benzalmalonsäureäther.

IV. Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak.

Bei Einwirkung von Ammoniak auf die Aldehyde zeigen wieder die der aromatischen Reihe ein abweichendes Verhalten von den Aldehyden der Fettreihe.

a. In der aliphatischen Reihe lagert sich Ammoniak schon bei niederer Temperatur direkt an die Aldehyde an und entweicht nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkali. Der Vorgang wird veranschaulicht durch die Gleichung

$$RCOH + NH_3 = R.CH\begin{matrix} OH \\ NH_2. \end{matrix}$$

Man hat es also nicht mit einfachen Additionsprodukten (Ammoniaksalzen) zu thun, sondern es bilden

---

[30]) Berichte der d. chem. Ges. XIV, 345, 347, 348. Annal. 218, 129, 170.

sich α-Amidoalkohole. Es sind dies krystallisierende, etwas in Wasser, schwierig in Alkohol und nicht in Äther lösliche Verbindungen, welche, da sie, wie bereits erwähnt, beim Erwärmen mit Säuren oder Alkali wieder den Aldehyd regenerieren, gleich den Natriumbisulfitverbindungen mit Vorteil zur Reindarstellung von Aldehyden verwendet werden können. Die gewöhnlich als Aldehydammoniak schlechthin bezeichnete Verbindung wurde bereits im Jahre 1834 von Liebig[31]) durch Einleiten von Ammoniakgas in Acetaldehyd dargestellt. Waage[32]), Lipp[33]), Strecker[34]) und Erlenmeyer und Sigel[35]) stellten die entsprechenden Verbindungen bei den Homologen des Acetaldehyds dar.

b. Etwas anders gestaltet sich der Vorgang in der aromatischen Reihe. Lässt man wässriges Ammoniak auf Bittermandelöl einwirken, so bildet sich, wie schon Laurent[36]) zeigte, eine weisse krystallinische, in Alkohol und Äther lösliche Substanz, der die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ zukommt. Der chemische Prozess verläuft also in der aromatischen Reihe wie folgt:

$$3\,R.COH + 2\,NH_3 = \begin{matrix} R.CH \\ R.CH \\ R.CH \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\!\!\begin{matrix} N \\ N \\ \end{matrix} + 3\,H_2O.$$

[31]) Annal. 14, 133.
Berichte der d. chem. Ges. VIII, 1684.
[32]) Monatshefte 4, 709.
[33]) Annal. 211, 357.
[34]) ibid. 130, 218.
[35]) ibid. 176, 343.
[36]) Annal. 21, 130.

Es treten 3 Moleküle Aldehyd und 2 Moleküle Ammoniak in Wechselwirkung und, während wir es in der Fettreihe mit einer Anlagerung zu thun hatten, findet hier eine vollkommene Kondensation unter Wasserabspaltung statt.

Wie Hydrobenzamid aus Benzaldehyd, so sind auch von anderen aromatischen Aldehyden, wie z. B. vom Zimmtaldehyd[37]), Cuminol[38]) und Salicylaldehyd[39]) die entsprechenden Verbindungen dargestellt worden.

V. Reaktion der Aldehyde mit Anilin.

Bei der Einwirkung von Anilin haben wir zu unterscheiden zwischen der Reaktion, welche bei direkter Einwirkung von Anilin auf Aldehyde, und derjenigen, welche bei Erwärmen beider Verbindungen mit concentrierter Salzsäure stattfindet.

Das Anilin verbindet sich direkt mit Aldehyden, indem der Sauerstoff derselben mit den 2 Wasserstoffatomen der Amidogruppe des Anilins in Reaktion tritt und Wasser bildet.

$$RCOH + H_2N . C_6H_5 = R . CH = N . C_6H_5 + H_2O.$$

Daneben verläuft aber meist noch ein zweiter Prozess, indem eine COHgruppe 2 Amidreste angreift:

$$2\,C_6H_5NH_2 + COH . R = (C_6H_5NH)_2 : CHR + H_2O.$$

---

[37]) Laurent: Journ. f. prakt. Chem. 27, 309.

[38]) Borodin: Berichte der d. chem. Ges. VI, 1253. Vergl. Sieveking: Annal. 106, 259.

[39]) Ettling: Annal. 35, 361.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin entstehen so Äthylidenanilin

$$C_6H_5N:CH.CH_3$$

und Äthylidendiphenyldiamin $(C_6H_5NH)_2CH.CH_3$. Die Umsetzung erfolgt dabei mit solcher Heftigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, dass man vorteilhaft in Kältemischung arbeitet. Nähere Untersuchungen über diese Reaktion haben Schiff[40]), G. Schulz[41]), Lippmann und Strecker[42]), Leeds[43]) und Stenhouse[44]) ausgeführt.

Erwärmt man dagegen Anilin mit Aldehyd und concentrierter Salzsäure, so entstehen Chinaldinbasen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-11}N$. Der chemische Vorgang dabei zerfällt in zwei verschiedene Kondensationen. Die erste derselben ist bereits unter IIIa beschrieben worden. Zwei Aldehydmoleküle bilden in dieser ersten Phase ein nur selten isolierbares Zwischenprodukt, das dann auf Anilin einwirkt. Der ganze Vorgang wird veranschaulicht durch die Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} HOC.CH_2.R \\ HOC.CH_2.R \end{matrix} + = \begin{matrix} CH.OH.CH_2R \\ | \\ HOC.CH.R. \end{matrix}$$

---

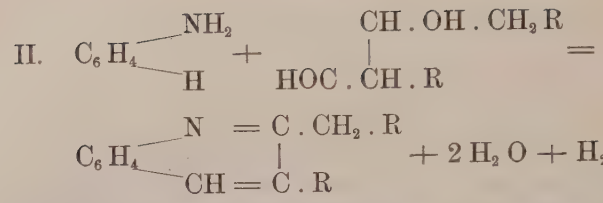
[40]) Annal. Suppl. III, 344, 350 u. 358.
Vergl. ibid. 140, 95 u. 127; 201, 355; 210, 117, 127.
Berichte der d. chem. Ges. III, 415 u. XII, 298.

[41]) Berichte der d. chem. Ges. XVI, 2601.

[42]) ibid. XII, 74.

[43]) ibid. XV, 1158 u. XVI, 287.

[44]) Annal. 156, 199.



Diese allgemeine Gleichung lässt erkennen, dass das höhere Alkyl sich stets in α-Stellung, das niedere in der β-Stellung befindet. Die bei dieser Döbner-v. Millerschen Synthese[45]) stets frei werdenden zwei Wasserstoffatome werden zu Reduktionswirkungen auf andere Moleküle aufgebraucht. Aus Acetaldehyd entsteht so α-Methylchinolin (Chinaldin); Propionaldehyd giebt analog mit Anilin α-Äthyl-β-Methylchinolin u. s. f. Da diese Substanzen meist gut charakterisierte Körper und namentlich am Geruch leicht zu erkennen sind, so ist auch diese Reaktion zur Erkennung der Aldehydnatur einer Verbindung vorgeschlagen worden[46]).

---

[45]) v. Miller u. Döbner: Berichte der d. chem. Ges. XIV, 2816, XV, 375, XVI, 1664 u. 2465, XVII, 938, XVII, 1705, XVII, 1721.
Vergl. XVI, 2469, XVII, 1707, XX 1908.
v. Miller u. Kinkelin: ibid. XVIII, 1900, XIX, 525, XX, 1916, 1934.
Ferner
Kahn: ibid. XVIII, 3361.
Spady: ibid. XVIII, 3373.
Harz: ibid. XVIII, 3384.
Rohde: ibid. XX, 1911.

[46]) Vergl. Friedländer: Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XV, 2572.

VI. Kondensation der Aldehyde mit Phenylhydrazin.

Eine weitere Aldehydkondensation, bei welcher eine Amidogruppe angegriffen wird, ist die mit Phenylhydrazin, eine Reaktion, die zuerst von Emil Fischer[47]) zum Nachweis von Aldehyden vorgeschlagen worden ist. Genannter Forscher wies nach[48]), dass sich Phenylhydrazin mit den verschiedenen Aldehyden im einfachsten Verhältnis gleicher Moleküle unter Austritt von Wasser verbindet.

$$R . COH + C_6 H_5 NH . NH_2 = RCH : N . NH C_6 H_5 + H_2 O.$$

So liefert z. B. das Phenylhydrazin mit Acetaldehyd die Äthylidenverbindung $C_6 H_5 N_2 H . CH . CH_3$ und mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung $C_6 H_5 N_2 H . CH . C_6 H_5$. Alle diese Verbindungen werden mit Säuren leicht in Aldehyd und Hydrazin zurückgespalten. Ist das Kondensationsprodukt fest, so genügt meist eine Schmelzpunktbestimmung, um dasselbe zu identificieren und damit zugleich die Natur des gesuchten Aldehyds zu bestimmen. Ist dagegen das Produkt ölig, so wird die Probe weniger entscheidend, immerhin wird man aber daraus einen Schluss auf die An- oder Abwesenheit eines Aldehyds ziehen können. Acet-, Propyl-, Butyl- und Valeraldehyd wie auch Önanthol geben in Wasser gelöst oder suspendiert mit Phenylhydrazin sofort farblose

---

[47]) Emil Fischer: Berichte der d. chem. Ges. XVI, 661.

[48]) Derselbe: Annal. 190.

Öle, welche nicht krystallisieren[49]). Viel entscheidender ist die Reaktion bei den aromatischen Aldehyden, dem Furfurol und dem Doppelaldehyd Glyoxal (l. c.).

Furfurol giebt nach Fischer noch in einer Lösung 1 : 10000 mit Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag von $C_6H_5N_2H \cdot C_5H_4O$. Benzaldehyd giebt selbst bei einer Verdünnung 1 : 50000 noch deutliche Reaktion.

Auch die Probe mit Zimmtaldehyd ist empfindlich und sicher. Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd und Cuminol liefern ebenfalls entsprechende Hydrazinverbindungen. Bei Glyoxal findet die Kondensation statt zwischen 1 Molekül Glyoxal und 2 Molekülen Phenylhydrazin zu der auch theoretisch zu erwartenden Verbindung

$$\begin{array}{l} CH \cdot N_2H \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH \cdot N_2H \cdot C_6H_5. \end{array}$$

VII. Verhalten der Aldehyde gegen Hydroxylamin.

Schliesslich hat noch allgemeine Bedeutung die Kondensation der Aldehyde mit Hydroxylamin. Diese Umsetzung, welche zuerst von V. Meyer[50]) gefunden wurde, findet glatt statt in verdünnter wässriger Lösung unter Bildung flüchtiger stickstoffhaltiger Pro-

---

[49]) Emil Fischer: Berichte der d. chem. Ges. XVII, 574 u. f.

[50]) Berichte der d. chem. Ges. XV, 2778.

dukte und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$R.COH + H_2NOH = RCH:NOH + H_2O.$$

Die Wechselwirkung mit Hydroxylamin ist Aldehyden und Ketonen gemeinsam. Erstere bilden Aldoxime, die letzteren Acetoxime. Die verschiedenen Aldoxime der homologen Aldehyde sind namentlich von Petraczek[51]) untersucht worden. So das Aldoxim des Acetaldehyd C_2H_5NO, das sich, wie der Theorie nach erwartet werden muss, nach der Gleichung bildet

$$C_2H_4O + NH_3O = C_2H_5NO + H_2O.$$

In analoger Weise entstehen die Aldoxime des Propyl- und Isobutylaldehyds und auch Benzaldehyd zeigt in seinem Verhalten keinerlei Abweichung.

Durch Kochen mit Salzsäure lassen sich diese Verbindungen wieder in ihre beiden Komponenten, Hydroxylamin und Aldehyd zurückspalten[52]). Da die Spaltung mit Salzsäure jedoch nicht immer gelingt, so hat man auch Eisenchlorid zu diesem Zweck verwandt. Sehr zu empfehlen scheint folgendes Verfahren[53]): Man löst das Aldoxim in Alkalilauge oder Alkohol auf, fügt die äquivalente Menge Natriumnitrit hinzu, säuert darauf mit verdünnter Schwefelsäure an

---

[51]) Ber. der d. chem. Ges. XV, 2778.

[52]) Petraczek: ibid. XVI, 823.
Gabriel: ibid. XV, 3057 und XVI, 521.
Siehe ferner
Lach: ibid. XII, 1782.

[53]) Rieche: ibid. XXII, 2350.

und erwärmt nach einigen Minuten, bis die nach der Gleichung:

$$R.CH:NOH + HNO_2 = RCOH + H_2O + N_2O$$

eintretende Stickoxydulentwicklung aufhört. Auf diesem Wege lassen sich leicht aus Aldoximen die zugehörigen Aldehyde regenerieren und im völlig reinen Zustande gewinnen.

Mit diesen angeführten Reaktionen sind die Umsetzungen der Aldehyde keineswegs erschöpft, doch sind die übrigen, wie z. B. die mit Alkoholen, nicht scharf charakteristisch und haben keine so allgemeine Bedeutung für die ganze grosse Klasse der Aldehyde. Als nachweisende Reagentien sind vielleicht noch nachzutragen: Fuchsinlösung[54]), die nach Entfärbung durch schweflige Säure von Aldehyden wieder aufgefärbt wird, und p-Diazobenzolsulfonsäure[55]), die mit Aldehyden in alkalischer Lösung auf Zusatz von etwas Natriumamalgam eine charakteristische rotviolette Färbung giebt. Bei diesen Aldehydproben ist jedoch zu bemerken, dass auch manche Ketone (Aceton und Acetophenon) ebenfalls Farbenerscheinungen geben, wenn auch erheblich träger. Andererseits tritt auch bei manchen aromatischen Oxyaldehyden die Auffärbung äusserst langsam ein[56]).

---

[54]) Schiff: Zeitschr. f. Chem. 1867, 175.
Caro: Berichte d. d. chem. Ges. XIII, 2342.

[55]) Penzoldt und E. Fischer: ibid. XVI, 657.

[56]) Tiemann: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 791.
Vergl.:
Schmidt: ibid. XIV, 1848.

Trotz dieser grossen Anzahl wertvoller Aldehydreaktionen kennen wir also doch nur verhältnismässig wenige, die nicht auch mehr oder minder scharf bei den Ketonen vor sich gehen, und diese wenigen (III c—e) sind noch dazu nicht so bequem zu handhaben, als die übrigen. Ein neues Reagenz, das hierin ergänzt, wäre daher nicht ohne Bedeutung und ein solches dürfte nach den folgenden Untersuchungen in dem Benzenylamidoxim gefunden sein. Das Benzenylamidoxim wirkt auf Aldehyde nach folgender Gleichung ein:

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NOH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HOC.R =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}=NO\diagdown\\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}HC.R + H_2O.$$

Es bilden sich unter Wasserabspaltung Hydrazoxime. Diese Kondensationsprodukte sind — wenigstens mit den Aldehyden der Fettreihe — sehr wohl charakterisierte, schön krystallisierende Körper. Da es nun trotz mehrfach angestellter Versuche[57]) nicht möglich war, mit den Ketonen eine gleiche Umsetzung zu erhalten, so dürfte im Benzenylamidoxim ein wertvolles Mittel gegeben sein, im Verein mit den oben angeführten Reaktionen die Aldehydnatur einer Substanz zu erkennen und Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden und zu trennen. Den ersten Versuch mit dem so überaus reaktionsfähigen Benzenylamidoxim hatte vor einiger Zeit Herr Prof. Tiemann[58])

---

[57]) F. Tiemann: Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 2414.

[58]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 2412.

angestellt und dabei gefunden, dass dasselbe mit Acetaldehyd unter Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt liefert.

Auf Anregung genannten Forschers versuchte ich nun an einer Anzahl anderer Aldehyde die Allgemeinheit dieser Reaktion nachzuweisen und gelangte zu den nachstehenden Resultaten.

Experimenteller Teil.

Lässt man Benzenylamidoxim mit der entsprechenden Menge Aldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung längere Zeit stehen oder löst man eine äquivalente Menge Benzenylamidoxim in Aldehyd und erwärmt diese Lösung, so bilden sich Kondensationsprodukte, die ich als Hydrazoxime bezeichne (siehe F. Tiemann l. c.). Sie sind sämtlich schön krystallisierende Verbindungen, die sich beim Erwärmen ihrer angesäuerten Lösungen wie auch beim Kochen mit Natronlauge in ihre Komponenten spalten lassen. Sie sind schwache Basen und bilden beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung Chlorhydrate, welche schon durch feuchte Luft nach einiger Zeit zersetzt werden. Aus den Lösungen der Basen in concentrierter, kalter Salzsäure fällt nicht zu verdünntes Platinchlorid orangefarbene Doppelsalze, die

jedoch sehr leicht zersetzlich sind. Mit Fehlingscher Lösung sowie mit Eisenchlorid geben die Hydrazoxime bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion. Kaliumpermanganat oxydiert sie ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Azoximen, die sich aber durch Reduktion mit Natriumamalgam nicht wieder in die Hydrazoxime zurückverwandeln lassen.

Den ersten Versuch stellte ich mit Phenylacetaldehyd an, welcher nach dem von Erlenmeyer[59]) angegebenen Verfahren dargestellt wurde. Die dabei zur Verwendung kommende Chlorphenylmilchsäure wurde ebenfalls nach den Vorschriften von Erlenmeyer und Lipp mit quantitativer Ausbeute gewonnen, zeigte aber von der Erlenmeyerschen Chlorphenylmilchsäure, deren Schmelzpunkt im wasserfreien Zustande bei 104° angegeben ist, einige Abweichungen. Sie schmolz bei 56,5° und verlor bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad ein Molekül Krystallwasser. Dem würde ein theoretischer Gewichtsverlust von 8,24 % entsprechen. Gefunden wurde:

Versuch I 8,18 %
- II 8,23 %.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure wurde zu 86° bestimmt. Zu demselben Resultat gelangte gleichzeitig mit mir im hiesigen Laboratorium J. Stieglitz, dem ich die folgenden analytischen Zahlen verdanke:

---

[59]) Annal. 219, 182.

$$C_6H_5CH.OH.CHCl.COOH + 1\ H_2O = C_9H_{11}O_4Cl.$$

	Theorie		Versuch I	Versuch II	Versuch III
C_9 =	108	49,43	49,15	49,37	—
H_{11} =	11	5,03	5,05	5,15	—
O_4 =	64	29,29	—	—	—
Cl =	35.5	16,25	—	—	16,40
	218,5	100,00.			

Die Umsetzung zu Phenylacetaldehyd erfolgte ohne Schwierigkeit nach dem oben erwähnten Verfahren.

Phenylacetaldehyd condensiert sich mit Benzenylamidoxim zu:

Benzenylhydrazoximphenyläthyliden

$$C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CH.CH_2C_6H_5.$$

15 Gewichtsteile Phenylacetaldehyd wurden mit 17 Teilen Benzenylamidoxim in verdünnter, alkoholischer Lösung ca. 6 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Dabei wurde die anfänglich farblose Lösung allmählich grüngelb. Sobald ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglas verdunstet, nicht mehr Aldehydgeruch hinterlässt, ist die Reaktion beendet. Beim Erkalten scheidet sich alsdann ein schöner, weisser Krystallbrei aus, welcher beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine, weisse Nadeln liefert. Die Ausbeute betrug ca. 95 % des angewandten Benzenylamidoxims. Ebenso wurde die Verbindung erhalten, wenn Phenylacetaldehyd direkt auf Benzenylamidoxim einwirkte. Das Benzenyl-

amidoxim wurde in der äquivalenten Menge des Aldehyds gelöst und die Lösung dann erwärmt. Beim Erkalten erstarrte der grösste Teil und schied sich als Hydrazoxim aus. Die Ausbeute war aber weniger günstig als bei der ersten Darstellungsweise.

Das Benzenylhydrazoximphenyläthyliden schmilzt bei 136° und ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Äther, Chloroform und Benzol lösen es leicht. Aus letzterem wird es durch Ligroïn als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Durch Salzsäure, sowie durch Alkali wird die Verbindung beim Erwärmen in ihre Komponenten gespalten.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1770 g Substanz lieferten 0,4897 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

II. 0,2494 g Substanz lieferten 0,6888 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.

III. 0,1894 g Substanz lieferten 20,2 cc Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 25.5°.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{15} =	180	75,63	75,48	75,32	—
H_{14} =	14	5,88	6,27	6,20	—
N_2 =	28	11,77	—	—	11,81
O =	16	6,72	—	—	—
	238	100,00.			

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolutätherische Lösung der Base erhält man das Chlorhydrat als krystallinischen Niederschlag.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsaurem Salz:

Berech. für $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl = 12,93	13,14 %.

Bei Ausführung dieser Bestimmung wurde das Chlorsilber zu Silber reduciert.

Es entsprachen 0,2116 g Substanz 0,0846 g Ag.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (10,6 g auf 23,8 g des Hydrazoxims) erhält man das entsprechende Azoxim.

Benzenylazoximphenyläthenyl

$$C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_5C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NO \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N \diagup \end{matrix} C.CH_2.C_6H_5.$$

Die Oxydation wird am besten in verdünnter, heisser, essigsaurer Lösung vorgenommen. Ein zu langes Erhitzen wie grosser Säureüberschuss ist dabei zu vermeiden. Der beim Erkalten sich bildende Krystallkuchen wird abgehoben, in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit Wasser ausgefällt. Das Azoxim schmilzt bei 118° und ist unlöslich in Wasser. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Äther und Benzol schwerer löslich. Alkalien wie Säuren zeigten keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

I. 0,2590 g Substanz lieferten 0,7220 g CO_2 und 0,1245 g H_2O.

II. 0,1584 g Substanz lieferten 16,6 cc Stickstoff bei 764,3 mm Barometerstand und 23°.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{15} =	180	76,27	76,03	—
H_{12} =	12	5,09	5,34	—
N_2 =	28	11,86	—	11,97
O =	16	6,78	—	—
	236	100,00.		

Benzenylhydrazoximpropyliden

$$C_{10}H_{12}N_2O = C_6H_5C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagdown NO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CH.C_2H_5.$$

13,6 g Benzenylamidoxim wurden in viel Wasser gelöst und 4,8 g Propionaldehyd hinzugegeben. Nach ungefähr 48 Stunden schieden sich schöne, weisse Krystalle aus. Genaues Einhalten der Gewichtsverhältnisse wie Reinheit des Aldehyds sind wesentlich für das Gelingen der Reaktion. Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisiert und ihr Schmelzpunkt bei 64° bestimmt. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und auch in Ligroin. Salzsäure und Alkali bewirkten beim Erwärmen wieder Spaltung, welche sich durch den deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Propionaldehyd bemerkbar machte.

Elementaranalyse:

I. 0,2052 g Substanz lieferten 0,5097 g CO_2 und 0,1310 g H_2O.

II. 0,1127 g Substanz lieferten 0,2816 g CO_2 und 0,0729 g H_2O.

III. 0,1534 g Substanz ergaben 22,4 cc Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 27°.

	Theorie		Versuch I	Versuch II	Versuch III
C_{10} =	120	68,18	67,74	68,15	—
H_{12} =	12	6,82	7,09	7,19	—
N_2 =	28	15,91	—	—	16,17
O =	16	9,09	—	—	—
	176	100,00.			

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung der Base wurde das Chlorhydrat ausgeschieden.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz: 0,1584 g Substanz entsprachen 0,0801 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl = 16,71	16,63 %.

Benzenylazoximpropenyl

$$C_{10}H_{10}N_2O = C_6H_5 \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NO \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} C.C_2H_5.$$

17,6 g Benzenylhydrazoximpropyliden wurden durch 10,6 g Kaliumpermanganat in verdünnter essigsaurer Lösung oxydiert. Das sich dabei bildende Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben, im Scheidetrichter getrennt und der Rest dem Wasser durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Nach wiederholtem Fraktionieren ging das fast farblose Öl constant bei 230—235° über. Weder unter Luftpumpe noch in Kältemischung war dasselbe zum Erstarren zu bringen. Es löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder als Öl ausgefällt. Säuren und Alkalien hatten keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

I. 0,2058 g Substanz lieferten 0,5188 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

II. 0,1582 g Substanz lieferten 22,2 cc Stickstoff bei 760 mm Barometerstand und 23,5°.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{10} =	120	68,97	68,75	—
H_{10} =	10	5,75	5,89	—
N_2 =	28	16,09	—	15,87
O =	16	9,19	—	—
	174	100,00.		

Benzenylhydrazoximisobutyliden

$$C_{11}H_{14}N_2O = C_6H_5C \begin{matrix} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} CH.CH.(CH_3).$$

Die Verbindung entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von Benzenylamidoxim und Isobutylaldehyd in verdünnter wässeriger Lösung, der man wenig Alkohol hinzufügt, zusammenbringt. Nach tüchtigem Schütteln lässt man die Mischung mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das Hydrazoxim scheidet sich dabei als schön weisse Krystallmasse aus, die aus heissem Wasser in langen, glänzenden, seidenweichen Nadeln krystallisiert. Die Ausbeute betrug gegen 100 % des angewandten Benzenylamidoxims. Der Schmelzpunkt wurde bei 96° gefunden.

Die Substanz löst sich nicht in kaltem Wasser. Leicht löslich ist sie in Alkohol, Äther, Chloroform

und Benzol. In Ligroin ist sie in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich. In kalter concentrierter Salzsäure löst sie sich gleichfalls. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein, dagegen tritt schon bei gelindem Erwärmen die Spaltung in beide Komponenten ein. Natronlauge bewirkt gleichfalls Spaltung.

Elementaranalyse:

I. 0,2372 g Substanz lieferte
0,6037 - CO_2 und 0,1620 g H_2O.

II. 0,2494 g Substanz lieferte 32 cc Stickstoff bei 761,6 mm Barometerstand und 21° Cels.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{11} =	132	69,47	69,41	—
H_{14} =	14	7,37	7,58	—
N_2 =	28	14,74	—	14,89
O =	16	8,42	—	—
	190	100,00		

Das Chlorhydrat wurde in gleicher Weise wie bei den bereits beschriebenen Verbindungen erhalten.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

0,1924 g Salz entsprachen 0,0906 g Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. HCl	Gefunden
Cl 15,67	15,49%

Benzenylazoximisobutenyl

$$C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5 \overset{NO}{\underset{N}{=}} C \,.\, HC \,.\, (CH_3)_2.$$

9,5 g des Hydrazoxims wurden mit 5,3 g Kaliumpermanganat in stark verdünnter essigsaurer Lösung vorsichtig oxydiert. Es bildete sich anfangs eine mil-

chige Trübung, dann schieden sich Tropfen eines farblosen Öles aus, welches sich mit Wasserdämpfen übertreiben liess. Die Hauptmasse des Öles wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, der Rest mit Äther ausgezogen. Nach mehrmaliger Fraktion ergab sich als Siedepunkt 253—255°. Das Azoxim löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform und kann aus der alkoholischen Lösung mit Wasser wieder gefällt werden. Alkalien wie Säuren zeigen keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

I. 0,1560 g Substanz lieferte
0,4030 - CO_2 und 0,0940 g H_2O.

II. 0,1958 g Substanz lieferte 25,7 cc Stickstoff bei 756 mm Barometerstand und 23° Cels.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{11} =	132	70,21	70,45	—
H_{12} =	12	6,38	6,69	—
N_2 =	28	14,89	—	14,80
O =	16	8,52	—	—
	188	100,00		

Benzenylhydrazoximisoamyliden

$$C_{12}H_{16}N_2O = C_6H_5C\begin{matrix}=NO\\-NH\end{matrix}-HC.CH_2.CH.(CH_3)_2.$$

13,6 g Benzenylamidoxim wurden in einem Liter Wasser gelöst und dann 8,6 g Valeraldehyd hinzugefügt. Auch empfiehlt es sich, um leichtere Lösung des Valeraldehyds zu bewirken, die Flüssigkeit mit etwas Alkohol zu versetzen. Nach tüchtigem Durchschütteln machte sich Trübung bemerkbar und nach

ca. 36 Stunden hatte sich ein dicker weisser Krystallbrei ausgeschieden, welcher aus stark verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln krystallisierte. Die Ausbeute war eine theoretisch-quantitative.

Die Substanz ist nicht in kaltem und schwer in heissem Wasser löslich. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht. In Ligroin ist sie schwer löslich; es ist jedoch nicht möglich, sie mit Ligroin aus der Benzollösung zu fällen. Sie schmilzt bei 83° und wird analog den übrigen Hydrazoximen durch Säuren wie Alkalien in Amidoxim und Aldehyd unter Aufnahme eines Moleküls Wasser gespalten.

Die Bildung des Chlorhydrats geschieht ebenfalls wie bei den bereits beschriebenen Hydrazoximen.

Elementaranalyse:

I. 0,2443 g Substanz lieferte
0,6320 - CO_2 und 0,1795 g H_2O.

II. 0,2090 g Substanz lieferte
0,5406 - CO_2 und 0,1549 g H_2O.

III. 0,2489 g Substanz lieferte
30,6 cc Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 25,5° Cels.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{12} =	144	70,59	70,55	70,54	—
H_{16} =	16	7,84	8,17	8,23	—
N_2 =	28	13,73	—	—	13,79
O =	16	7,84	—	—	—
	204	100,00			

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

0,2170 g des Salzes entsprachen
0,0991 - Ag.

Berechnet für

$C_{12}H_{16}N_2O.HCl$	Gefunden
$Cl = 14{,}76\%$	$15{,}01\%$

Benzenylazoximisoamenyl

$$C_{12}H_{14}N_2O = C_6H_5C\overset{NO}{\underset{N}{\rangle\!\langle}}C.CH_2.CH.(CH_3)_2.$$

Die Oxydation des Benzenylhydrazoximisoamylidens wurde gleichfalls in verdünnter, essigsaurer Lösung vorgenommen. Aus dem Oxydationsgemisch wurde dann das Azoxim mit Wasserdämpfen übergetrieben, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und die etwa noch zurückbleibenden Reste mit Äther extrahiert. Das durch wiederholtes Fraktionieren gereinigte Öl zeigte einen constanten Siedepunkt bei 257°, war fast farblos, besass schwach aromatischen Geruch und wurde weder im luftverdünnten Raum noch in einer Kältemischung fest. Es löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol und wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als Öl gefällt. Alkalien und Säuren gaben auch hier keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

I. 0,2275 g Substanz lieferte
0,5977 - CO_2 und 0,1465 g H_2O.

II. 0,1812 g Substanz lieferte
0,4745 - CO_2 und 0,1175 g H_2O.

III. 0,3360 g Substanz lieferte
41,0 cc Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 25° Cels.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{12} =	144	71,29	71,69	71,41	—
H_{14} =	14	6,93	7,26	7,20	—
N_2 =	28	13,86	—	—	13,68
O =	16	7,92	—	—	—
	202	100,00			

Während die Kondensation des Benzenylamidoxims mit den Aldehyden der Fettreihe ohne jede Schwierigkeit erfolgt, verläuft dieselbe Reaktion in der aromatischen Reihe weniger glatt.

Benzaldehyd lieferte sowohl bei dem Arbeiten in verdünnter alkoholischer Lösung, als auch bei direkter Einwirkung auf Benzenylamidoxim nicht das Hydrazoxim, sondern gleich das bei 107° schmelzende Dibenzenylazoxim.

Leichter bildet sich das

Benzenylhydrazoximsaliciden

Diese Verbindung lässt sich am bequemsten durch längeres gelindes Erhitzen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen von Benzenylamidoxim und Sa-

licylaldehyd gewinnen. Nach dem Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem festen Krystallkuchen, welcher aus Alkohol umkrystallisiert wird. Vermischt man die Lösungen des Benzenylamidoxims und der äquivalenten Menge Salicylaldehyds in verdünntem Alkohol und lässt das Gemisch mehrere Wochen lang stehen, so scheidet sich das Hydrazoxim in schönen, langen, weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 155°.

Das bei der obigen Umsetzung intakt gebliebene Phenylhydroxyl des Salicylaldehyds bedingt die Löslichkeit des Benzenylhydrazoximsalicidens in Alkalilauge. Salzsäure scheidet es wieder aus dieser Lösung aus. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich.

In verdünntem Alkohol gelöst, giebt die Verbindung mit Eisenchlorid rotbraune bis violette Färbung.

Elementaranalyse:

I. 0,1674 g Substanz lieferte
0,4274 - CO_2 und 0,0757 g H_2O.

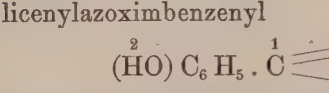
II. 0,2180 g Substanz lieferte
21,3 cc Stickstoff bei 765 mm Barometerstand und 12° Cels.

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{14} =	168	70,00	69,65	—
H_{12} =	12	5,00	5,02	—
N_2 =	28	11,67	—	11,71
O_2 =	32	13,33	—	
	240	100,00		

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liess sich die Substanz überführen in:

Benzenylazoximsalicenyl

welches sich von dem von Spilker[60]) dargestellten Salicenylazoximbenzenyl



durch die verschiedene Lage des Sauerstoffatoms und der doppelten Bindung unterscheiden sollte.

In ihrem chemischen Verhalten sind jedoch beide Isomere gleich; auch die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse derselben stimmen überein. Die Ausbeute war äusserst gering und es entstanden bei dieser Oxydation beträchtliche Mengen von Nebenprodukten.

Elementaranalyse:

I. 0,2224 g Substanz lieferte
0,5716 - CO_2 und 0,0906 g H_2O.

II. 0,2025 g Substanz lieferte
21,0 cc Stickstoff bei 764 mm Baromerstand und 18° Cels.

	Theorie		Versuch	
			I	II
C_{14} =	168	70,59	70,10	—
H_{10} =	10	4,20	4,53	—
N_2 =	28	11,77	—	12,11
O_2 =	32	13,44	—	—
	248	100,00		

[60]) Berichte d. d. chem. Ges. XXII, 2780.

Die soeben mitgeteilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass bei der Darstellung einer der beiden zuletzt erwähnten Azoxime eine Atomumlagerung stattfindet.

Zum Schluss seien noch einige qualitativ ausgeführte Versuche erwähnt:

Formaldehyd reagiert in wässriger Lösung gleichfalls mit Benzenylamidoxim und scheidet aus der klaren Flüssigkeit bei längerem Stehen ein Öl aus, das erst nach Wochen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Bei Versuchen, den Körper durch Umkrystallisieren zu reinigen, schied sich auch der bereits fest gewesene Körper stets wieder als Öl aus. Durch Destillation konnte die Substanz ebenfalls nicht rein erhalten werden, da sie beim Erhitzen sich unter Benzonitril- und Ammonialkbildung zersetzte.

Traubenzucker wurde in concentrierter wässriger Lösung weder beim Erhitzen noch nach selbst monatelangem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen.

Vorstehende Arbeit wurde im I. chemischen Universitätslaboratorium Ende des Wintersemesters 1888/89 begonnen und im Anfang des Wintersemesters 1889/90 daselbst zu Ende geführt. Ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Tiemann für seinen mir in jeder Richtung geleisteten Rat und Beistand meinen Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Das Ammoniak-Sodaverfahren ist nicht geeignet, den Le Blanc'schen Prozess völlig zu verdrängen.

II.

Dextrose und Lävulose sind als aldehyd- resp. ketonartige Verbindungen aufzufassen.

III.

Der Maxwell'schen Theorie der Elektricität und des Magnetismus gebührt der Vorzug vor den Theorien einer Fernwirkung.

VITA.

Natus sum, Arminius Zimmer, Gerae a. d. IV. Kal. Jul. a. h. s. LXVII patre Ludovico, matre Paulina e gente Franck, quos adhuc vivos deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis elementis litterarum imbutus, puer novem annorum in gymnasium reale Geranum receptus sum. Quod cum per novem annos frequentassem testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Jenensi et Berolinensi per semestria octo studiis me dedi philosophicis, chemicis, physicis, mathematicis, zoologicis.

Docuerunt me viri illustrissimi: Bastian, Biedermann, du Bois-Reymond, Dilthey, Eucken, Gabriel, Gaedechens, Geuther, Haeckel, de Hofmann, Klopfleisch, Landolt, Neesen, Rammelsberg, Reissert, Schäffer, Tiemann, Zeller.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis physicisque virorum praeclarissimorum: Geuther, de Hofmann, Landolt, Schäffer interfui.

Quibus omnibus viris de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.